

D 10


Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 001 088 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100781.0

(51) Int. Cl.²: C 08 F 20/28

(22) Anmeldetag: 30.08.78

(30) Priorität: 05.09.77 DE 2739862

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 21.03.79 Patentblatt 79/6

(24) Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE FR GB NL

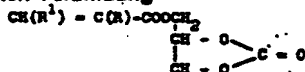
(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Schneider, Kurt, Dr.
 Auf dem Koepfel
 D-6762 Bad Duerkheim 1(DE)

(72) Erfinder: Naarmann, Herbert, Dr.
 Haardtblick 15
 D-6719 Wattenheim(DE)

(54) Carbonatgruppen enthaltende Polymerisate.

(57) Die Erfindung betrifft neue Polymerisate, welche in der Seitenkette 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen enthalten. Die Polymerisate werden erhalten durch Polymerisation der entsprechend ungesättigten Verbindung



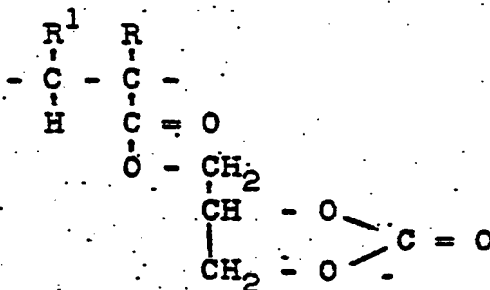
Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind aufgrund der Carbonatgruppe in der Seitenkette sehr reaktiv und gegebenenfalls chemischen Umsätzen zugänglich. Die Polymerisate können verwendet werden zur Herstellung von Formkörpern oder Formmassen, Überzügen, Klebmitteln, Papier und Textilhilfsmitteln.

EP 0 001 088 A1

Bei derartigen Polymerisaten handelt es sich um makromolekulare Stoffe, deren Seitenzweige die carbonatgruppenhaltige 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen aufweisen.

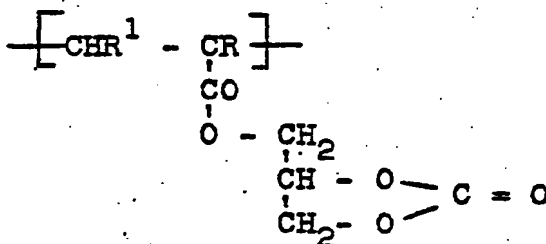
- 5 Eine weitere Aufgabe ist die Herstellung derartiger Polymerisate.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man olefinisch ungesättigte Carbonsäureester der allgemeinen Formel

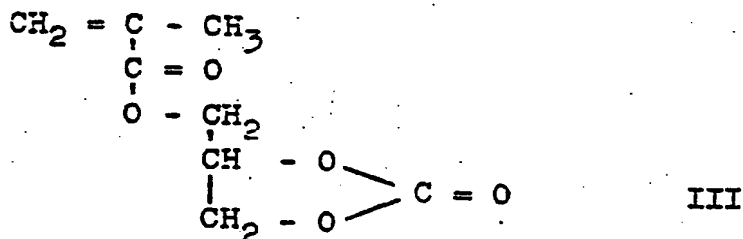


- 15 worin R = H oder CH₃ und R¹ = H oder COOH sein können, gegebenenfalls mit einem oder mehreren anderen olefinisch ungesättigten Monomeren, die mit den Carbonsäureestern copolymerisierbar sind, in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert.

- 20 Unter Polymerisaten mit K-Werten von 20 bis 140, bevorzugt 50 bis 90, welche Strukturelemente der eingangs definierten Formel enthalten, werden makromolekulare Stoffe verstanden, die ganz oder im wesentlichen oder teilweise aus wiederkehrenden Einheiten der Formel



5



10

Diese Verbindungen können hergestellt werden aus entsprechenden olefinisch ungesättigten Carbonsäurederivaten durch Umsetzung mit Glycerincarbonat. Diese Reaktion ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-PS 845 937 oder in der US-PS 2 856 413 beschrieben. Als olefinisch ungesättigte Carbonsäureester seien genannt die Monoester der Acrylsäure, Methacrylsäure und der Fumarsäure.

15

Die Monomeren der Formel I, II oder III können jeweils für sich alleine homopolymerisiert werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische der Verbindungen I, II und III zu copolymerisieren. Außerdem sind die Verbindungen I, II und/oder III der Copolymerisation mit anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren zugänglich.

20

Geeignete olefinisch ungesättigte Monomere, die gegebenenfalls mit den genannten carbonatgruppenhaltigen Monomeren copolymerisiert werden können, sind beispielsweise Olefine, wie Äthylen, Propylen, Butadien, Isopren; Styrol und substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, p-Chlorstyrol und p-Methylstyrol; Acrylsäureester und Methacrylsäureester, insbesondere solche mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, beispielsweise Acryl- oder Methacrylsäureester des Methanols, Äthanol, Butanol oder Äthylcyclohexanol; Monoester des Äthylenglykols, Propylenglykols-1,2 oder -1,3, Butenylglykols, Butylenglykols-1,4,

35

Geeignet sind ferner die als Radikalbildner bekannten Chelate von Übergangsmetallen, insbesondere solche, in denen das Metall in einer ungewöhnlichen Wertigkeit vorliegt, wie Chelate des Mangan(III), Kobalt(III), Kupfer(II) und Cer(IV). Im allgemeinen werden als Chelatbildner 1,3-Dicarbonylverbindungen verwendet. Als Beispiele seien genannt Mangan(III)-acetylacetonat und Kobalt(III)-acetessigester. Außerdem kann die Polymerisation auch durch Strahlung, gegebenenfalls in Gegenwart von Sensibilisatoren, wie Benzolderivaten, ausgelöst werden.

Die Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0,05 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Monomerenmenge, verwendet. Die optimale Menge und der optimal wirksame Initiator lassen sich durch Versuche leicht ermitteln.

Die Polymerisation kann in Substanz durchgeführt werden. Vorteilhaft arbeitet man jedoch in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. Geeignet sind beispielsweise Ketone, wie Methyläthyl- oder Methylpropylketon, Äther wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan; aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol oder Toluol, gut geeignet ist auch Dimethylformamid.

Die für eine Vielfalt anderer Monomere oder Monomeregemische üblichen Suspensions- oder Lösungspolymerisationsverfahren sind auch für das neue Verfahren geeignet. Auch bezüglich der gegebenenfalls verwendeten Hilfsmittel, wie Dispergiermittel, Schutzkolloide und dergleichen unterscheidet sich das neue Verfahren nicht von bekannten.

aus Vinylacetat und Äthylen, verwendet. Wegen ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften sind die Polymerisate unter anderem auch zum Veredeln von Papier und Textilien geeignet. Sie sind ferner leicht anfärbbar.

5

Da die carbonatgruppenhaltigen Polymerisate durch thermische Spaltung in epoxidgruppenhaltige Polymerisate übergeführt werden können, kann man die Produkte als verkappte Polyepoxide verwenden.

10

Von besonderem technischen Interesse sind ferner Copolymerisate der olefinisch ungesättigten Carbonate mit Acrylsäureestern. Diese Produkte sind löslich, hochmolekular, mit Pigmenten mischbar und lassen sich mit üblichen Vernetzungsmitteln bei verhältnismäßig niederen Temperaturen vernetzen. Solche Copolymerisate sind vorzüglich als Lacke verwendbar.

15

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

20

Beispiel 1

Acrylsäureäthylester und Verbindung I werden in bestimmten Mengenverhältnissen gemischt, mit jeweils 0,1 Gewichtsprozent Azo-bis-iso-buttersäurenitril versetzt und 2 Stunden auf 70°C erwärmt.

25

Die erhaltenen Copolymerisate werden mit Methanol gefällt, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank 10 Stunden bei 60°C und 12 mm Hg getrocknet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

30

35

Beispiel 4

Auf eine Lösung von 150 Teilen Toluol, 10 Teilen Verbindung III und 1 Teil Azo-bis-isobutyronitril wird unter Rühren 8 Stunden bei 90°C so viel Butadien aufgepreßt, daß der Butadiendruck im Gasraum 6 atü beträgt. Das Polymerisat besitzt nach dieser Reaktionszeit einen Festgehalt von 27 Gewichtsprozent, einen K-Wert von 84 und enthält 15,0 Gewichtsprozent der Verbindung III einpolymerisiert.

Beispiel 5

Wird analog der Angaben des Beispiels 4 gearbeitet, jedoch das Butadien durch Äthylen ersetzt, so erhält man bei einer Reaktionszeit von 8 Stunden, einer Reaktionstemperatur von 90°C und einem Äthylenndruck im Gasraum von 235 atü eine Lösung mit einem Festgehalt von 20 Gewichtsprozent. Der K-Wert des Copolymerisats, das einen Anteil von ca. 13 Gewichtsprozent Verbindung III einpolymerisiert enthält, beträgt 63 (1-prozentig in Dekhydronaphthalin).

BAD ORIGINAL





Europäisches
Patentamt

0001088
EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0781

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	FR - A - 1 207 790 (ROHM & HAAS CO) * Ansprüche A, C, D *	1, 2	C 08 F 20/28
X	US - A - 2 967 173 (J.C. FANG) * Ansprüche 1, 7, 13 *	1, 2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 F 20/28 120/28 220/28
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12-12-1978	Prüfer CAUWENBERG

EPA form 1503.1 08.78